

扬子地台下寒武统页岩微观孔隙及吸附性能

曹清古¹, 曹涛涛^{1,2*}, 刘光祥¹, 宋之光³, 宋叙⁴, 王思波³

1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所 江苏 无锡 214162; 2. 南京大学 地球科学与工程学院 南京 210093;
3. 中国科学院 广州地球化学研究所 广州 510640; 4. 中国石油大学(北京) 地球科学学院 北京 102249

摘要: 扬子地台下寒武统发育一套富有机质泥页岩, 是中国页岩气勘探开发的重点层位之一。通过扫描电镜、低温氮气吸附和高压 CH₄ 吸附实验对遵义牛蹄塘组、南京幕府山组和池州黄柏岭组 3 套同一层系的下寒武统页岩微观孔隙和 CH₄ 吸附特征进行分析, 并结合有机质特征、矿物组成等研究页岩孔隙及含气性能的影响因素。结果表明: (1) 下寒武统页岩微观孔隙类型众多, 以有机孔、黏土矿物层间孔和微裂缝为主, 亦含有一定量的矿物晶间孔、黄铁矿溶蚀脱落后形成的蜂窝状孔隙以及溶蚀印模等; (2) DFT 孔径分布显示下寒武统页岩和干酪根以小于 4 nm 孔隙为主, 页岩中同时含有一定量的 4 nm 以上的孔隙, 可能是来自蒙脱石; (3) 所研究的下寒武统页岩比表面积、孔体积和 Langmuir CH₄ 吸附容量分别为 5.58~31.96 m²/g、0.026~0.088 mL/g 和 1.36~5.3 mL/g, 总体上受控于有机碳含量和蒙脱石含量, 但 TOC 和蒙脱石对不同地区下寒武统页岩物性和含气性的影响具有明显分异的现象; (4) 2 个牛蹄塘组干酪根的比表面积是其页岩的 7.08 和 7.92 倍, CH₄ 吸附容量是其页岩的 5.81 和 7.09 倍, 显示出干酪根是 CH₄ 吸附气赋存的主要载体之一。

关键词: 孔隙类型; DFT 孔径分布; 比表面积; CH₄ 吸附容量; 下寒武统页岩; 扬子地台

中图分类号: P618.12 文章编号: 1007-2802(2016)06-1298-12 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.06.020

Microscopic Pore Characteristics and Methane Sorption Capacity of the lower Cambrian Shales in Yangtze Platform

CAO Qing-gu¹, CAO Tao-tao^{1,2*}, LIU Guang-xiang¹, SONG Zhi-guang³, SONG Xu⁴, WANG Si-bo³

1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214162, China; 2. School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China

Abstract: The lower Cambrian develops a set of organic-rich black shales in Yangtze Platform and is regarded as one of the key layers of shale gas exploration. The microscope pore structure characteristics and methane sorption capacity were investigated using scanning electron microscope, nitrogen adsorption and methane sorption experiments, and then their controlling factors combining with organic matter, mineral compositions were discussed for Niutitang shales in Zunyi area, Mufushan shales in Nanjing area and Huangboling shales in Chizhou area. The results show as below: (1) The pores in lower Cambrian shales are mainly dominated by organic pores, interlayer pores in clay minerals and micro-fractures, as well as containing some intergranular pores between brittle mineral grains, honeycomb pores formed by pyrite crystals falling out, and dissolution molds in fossils; (2) DFT pore size distributions show the pores is mainly concentrated in the range of less than 4 nm in lower Cambrian shales and kerogens, while a certain amount of pores are above 4 nm are also existed in lower Cambrian shales, which may be contributed by smectite; (3) The specific surface area, pore volume and Langmuir methane sorption capacity of the lower Cambrian shales are ranging from 5.58 to 31.96 m²/g, 0.026 to 0.088 mL/g and 1.36 to 5.3 mL/g, respectively, which are mainly controlled by TOC and smectite contents, but the effect of TOC and smectite on physical properties are quite different for the lower Cambrian shales in different regions; (4) The specific surface area of two Niutitang kerogens are 7.08 and 7.92 times than that of the shales and methane sorp-

收稿日期: 2016-02-25 收到 2016-05-28 改回

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05008-002-20); 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB214704); 国家自然科学基金项目(41273058)

第一作者简介: 曹清古(1976-) 男, 工程师, 研究方向: 石油地质与勘探. E-mail: caoqg_syky@sinopec.com.

* 通讯作者简介: 曹涛涛(1987-) 男, 博士后, 研究方向: 页岩储集物性及含气性. E-mail: 515165359@163.com.

tion capacity of kerogens are 5.81 and 7.09 times than that of the shales, suggesting that kerogen is a main carrier of methane gas occurrence in.

Key words: Pore types; DFT pore size distribution; Specific surface area; Langmuir sorption capacity; the lower Cambrian shales; Yangtze Platform

页岩气是存在于暗色或碳质泥页岩中的非常规天然气,主要以吸附态存在于干酪根的微孔隙中及其表面或者以游离态存在于基质孔隙或裂缝(Curtis, 2002; 张金川等, 2004; Montgomery *et al.*, 2005)。页岩的孔隙结构比较复杂,主要由纳米孔构成,并还有一定量的大孔隙和微裂缝(陈尚斌等, 2012; 田华等, 2012)。这种复杂的孔隙结构不仅决定了页岩中气体含量的高低以及吸附气和游离气的比例,也是影响气体运移和开采方式的重要因素。因而,随着非常规油气勘探开发的不断深入,页岩的孔隙结构特征及其对页岩含气性的影响也受到了广泛的关注(熊伟等, 2012; 侯宇光等, 2014)。前人的研究成果表明不同地区和层位的页岩孔隙类型存在很大的差异,如北美地区 Barnett、Woodford 等页岩的干酪根中发育大量的纳米级孔隙,而 Floyd 和 Marcellus 页岩干酪根中纳米孔隙发育较差, Haynesville 页岩中普遍存在的孔隙类型则是基质矿物孔隙(Curtis *et al.*, 2010, 2012)。中国南方古生界志留系页岩主要的孔隙类型为有机孔,随有机碳含量的增加,页岩的孔隙度和含气性显著增加(Li *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013); 海陆过渡相和陆相页岩中有机孔不发育,其孔隙类型以矿物孔和微裂缝为主(袁野等, 2014; 王香增等, 2014),可能与有机质类型或成熟度较低有关。页岩含气性除了与有机/无机组构密切相关外,还有页岩的孔隙度、比表面积和孔隙分布等相关。不同地区页岩孔隙的大小存在较大的差异,如 Haynesville 页岩平均孔径约为 20 nm,而 Barnett 页岩的孔隙大小多介于 5~750 nm 之间,平均为 100 nm,中国南方古生界高过成熟页岩的孔隙直径一般在 150 nm 左右(Loucks *et al.*, 2009; 邹才能等, 2010; Elgmati *et al.*, 2011)。这些孔隙特征的差异会对气体的赋存方式产生较大的影响。

中国学者已经对中国扬子地区下寒武统页岩的沉积相、岩相古地理、有机地球化学、孔隙结构和含气性特征开展了大量的研究工作(卢炳雄等, 2014; 聂海宽等, 2014; 邱小松等, 2014; 马勇等, 2015; 谢小敏等, 2015),认识到下寒武统发育一套海相到开阔陆棚相的高碳质页岩,有机碳丰度和脆性矿物含量高、成烃生物以高肌虫、虫管生物和红

藻为主,但有机孔发育较差、呈现高比表面积和低孔隙度的特征。在过去几年扬子地区下寒武统页岩气的勘探一直未取得实质性的突破,但伴随着中石化井研-键为探区金石 1 井和金页 1 井两口钻井在下寒武统地层获得高产页岩气,将会积极地推进扬子地区寒武系页岩气的勘探进程。

下寒武统页岩在扬子地区分布面积大、范围广,其中在上扬子川黔鄂地区发育牛蹄塘组黑色碳质页岩,在下扬子区发育有幕府山组、黄柏岭组和荷塘组富有机质泥页岩。这些下寒武统页岩成熟度较高,具备页岩气成烃成藏的条件,但目前对整个扬子地区页岩的孔隙类型、TOC 含量、黏土矿物与比表面积、 CH_4 吸附容量之间的相关研究较为缺乏。因而本文对扬子地台下寒武统泥页岩开展氮气吸附、扫描电镜实验以期研究其孔隙类型及比表面积等物性参数,并开展 CH_4 吸附实验测定其吸附气容量,结合有机质特征和矿物成分等分析泥页岩孔隙及含气性的影响因素。

1 样品与分析测试方法

1.1 样品

所分析的页岩样品分别采自上扬子遵义地区松林镇黑沙坡牛蹄塘组、下扬子池州地区团结村黄柏岭组和南京地区幕府山组(图 1)。下寒武统页岩是一套灰色-黑色碳质页岩、厚度变化大、分布面积大,有机质丰度和烃源岩演化程度高,是中国南方古生界最好的烃源岩层系之一。早寒武世,扬子地台北缘形成开阔的陆棚沉积环境,沉积环境与美国阿巴拉契亚盆地的沉积环境相当,形成以贵州省东北至西南为分界线,东南部为江南页岩盆地相的沉积特征。在江南页岩盆地两侧发育了扬子碎屑台地和东南碎屑台地,陆内发育有少量的碳酸盐岩台地和古陆(冯增昭等, 2001)。

遵义地区下寒武统牛蹄塘组为黑色碳质页岩,底部为含硅质岩,总体厚度为 50~60 m。下寒武统在下扬子皖南地区被称为黄柏岭组,上部为黑色碳质页岩和硅质页岩,碳质含量高,中下部为硅质绢云母板岩和中厚层的硅质岩及薄层的黑色碳质页岩和粉砂质页岩,总体厚度较大。下寒武统在江苏下扬子区被称为幕府山组,由于地层出露不完整,

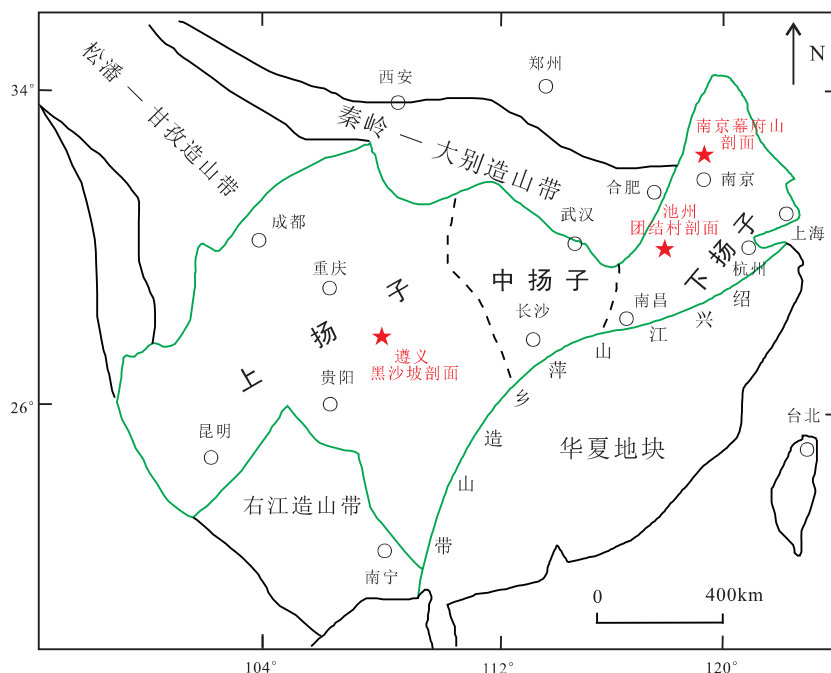


图1 扬子地台下寒武统页岩采样位置

Fig.1 Sampling locations of the lower Cambrian shales in Yangtze Platform

其地层柱状图未编制;泥页岩累计厚度最大可达343 m,单层厚度为1~126.5 m(刘小平等,2011),岩性为黑色碳质页岩、硅质页岩及少量的微晶灰岩(卢炳雄,2012)。

1.2 分析测试方法

TOC含量测定是在美国LECO公司生产的CS230分析仪上完成的。页岩粉末在80℃水浴条件下经稀盐酸浸泡12 h除去无机碳,然后用蒸馏水反复冲洗数次除去残余的盐酸,烘干后放入仪器中,加入铁屑、钨锡为助燃剂,以N₂为载气,O₂为助燃气,采用高频感应磁场加热红外吸收的方法,根据产生的CO₂峰面积来计算有机碳含量。

矿物成分分析在Bruker公司生产的D8 ADVANCE型X衍射仪上完成的,测试条件为: X衍射光源(铜靶CuK α ;波长0.154 nm);加速电压为40 kV;电流为40 mA;扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 85^\circ$;狭缝1 mm。

氮气吸附实验是在Micromeritics公司生产的ASAP 2020比表面积与孔隙分析仪上完成的,主要用来获取页岩的孔径分布、比表面积和孔容大小。BET比表面积(下文简称“比表面积”)是在相对压力 p/p_0 在0.05~0.35间根据吸附分支曲线用Brunauer, Emmett和Teller(BET)方法估算得出;孔容是相对压力 p/p_0 在0.06~0.99之间采用Barrett, Johner和Halenda(BJH)法来获得,孔径分布特征是

采用DFT密度函数理论得出。

扫描电镜观察是在日本Hitachi公司生产的S-4800高分辨冷场发射扫描电子显微镜上完成的,用来获取页岩及干酪根的孔隙类型及形态。把页岩小块体或干酪根粉末粘在导电胶上,放入显微镜下观察。扫描电镜用较低的加速电压(2.0~5.0 kV)防止电子束破坏样品,工作距离为4.6~4.7 mm。

CH₄吸附实验在法国Setaram公司生产的PCTPro E & E型高压吸附仪完成。样品在110℃条件下干燥24 h后进行CH₄吸附测试。仪器条件为:气源为99.99%的高纯CH₄,测试压力范围为0~12 MPa,压力增加幅度 $\Delta p = 1$ MPa,测试温度为60℃。页岩CH₄吸附容量通过容积法计算得出,并转化为标准温压状态下(273.15K和101.325 kPa)的CH₄吸附容量,然后利用Langmuir模拟公式计算得出页岩的最大CH₄吸附容量,即Langmuir吸附容量。

2 结果

2.1 地球化学特征

分析得到下寒武统页岩TOC含量为1.08%~4.16%(表1),其中黄柏岭组页岩TOC含量为1.08%~2.28%;幕府山组页岩TOC含量为1.29%~2.90%;牛蹄塘组页岩TOC含量为2.54%~4.16%。可以看出,牛蹄塘组页岩具有最高的TOC

表1 下寒武统页岩 TOC、 t_{max} 和矿物组成

Table 1 The TOC, t_{max} and mineral compositions of the lower Cambrian shales

样品编号	采样点	地层	TOC 含量 /%	t_{max} /°C	石英 /%	长石 /%	伊利石 /%	蒙脱石 /%	其他矿物 /%
MU2-1	江苏南京	幕府山组	2.39	610	50.4	6.7	22.7	20.1	
MU2-2	江苏南京	幕府山组	2.90	610	47.3	6.9	21.4	24.3	
MU2-5	江苏南京	幕府山组	2.77	610	33.8	5.4	29.7	22.8	石膏 8.4
MU4-2	江苏南京	幕府山组	1.38	—	28.1	5.5	41	7.8	白云石 9.1; 黄铁矿 8.4
MU4-2	江苏南京	幕府山组	1.29	—	25.3	9	22.7	14	白云石 16.6; 石膏 5.9; 黄铁矿 6.5
NTT1	贵州遵义	牛蹄塘组	4.16	—	57.6	0	30.4	12	
NTT2	贵州遵义	牛蹄塘组	2.84	505	47.1	0	35	17.9	
NTT3-1	贵州遵义	牛蹄塘组	3.71	506	41.8	4.5	35.8	17.9	
NTT3-2	贵州遵义	牛蹄塘组	2.98	507	43.6	11.1	30.3	14.9	
NTT3-3	贵州遵义	牛蹄塘组	3.18	487	45	8.5	27.8	18.7	
NTT3-4	贵州遵义	牛蹄塘组	2.54	471	34	14.8	33.8	17.5	
HBL-1	安徽池州	黄柏岭组	1.61	—	32.7	13.4	30.4	10.9	绿泥石 12.6
HBL-4	安徽池州	黄柏岭组	1.55	—	41.7	10.6	30.3	4.2	绿泥石 13.2
HBL-7	安徽池州	黄柏岭组	2.28	—	29.5	8.3	52	10.3	
HBL-10	安徽池州	黄柏岭组	1.08	—	24.1	4.4	24.1	7.4	绿泥石 9; 方解石 31.1
HBL-13	安徽池州	黄柏岭组	1.83	—	26.2	4.3	22.9	10.5	绿泥石 12.1; 方解石 24.1
HBL-15	安徽池州	黄柏岭组	1.58	—	38.8	4.6	31.4	9.4	方解石 15.8

注：“—”表示未检测出。

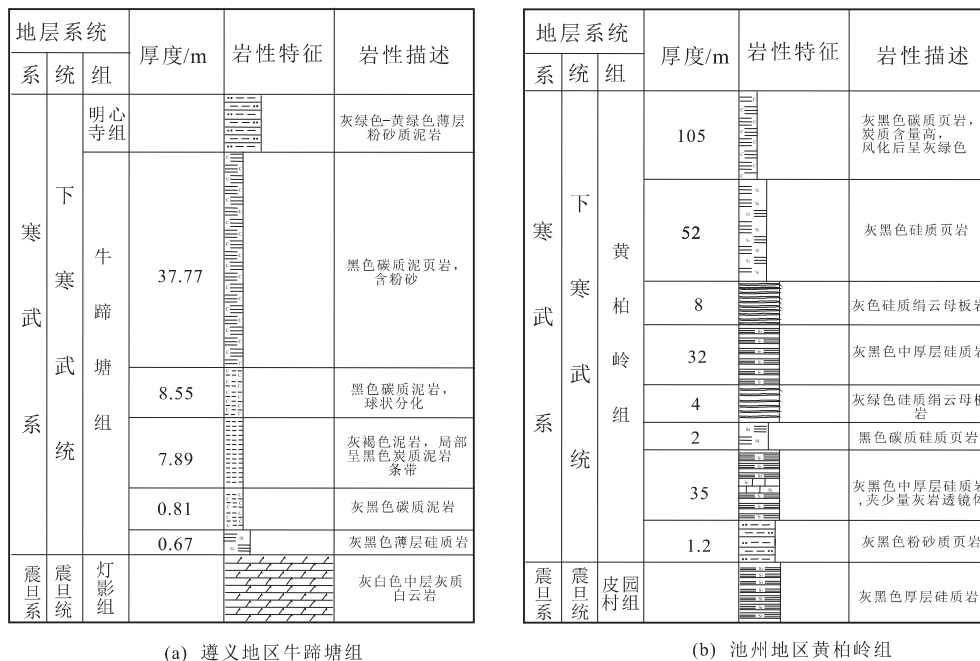


图2 扬子地区下寒武统地层柱状图

Fig.2 Stratigraphic column of the lower Cambrian in Yangtze region

含量,其次是幕府山组页岩,黄柏岭组页岩具有最低的 TOC 含量。从表 1 中的热解参数可以看出,除牛蹄塘组页岩的 t_{max} 值较低外,幕府山组和黄柏岭组页岩由于处于过成熟阶段,其 t_{max} 值无法测出。

表 1 和图 3 显示了页岩中矿物组成及含量的变化。石英、长石、伊利石和蒙脱石是下寒武统页岩中主要的矿物组成。石英的含量为 24.1% ~ 57.6%,长石含量为 0~14.8%;黏土矿物中伊利石

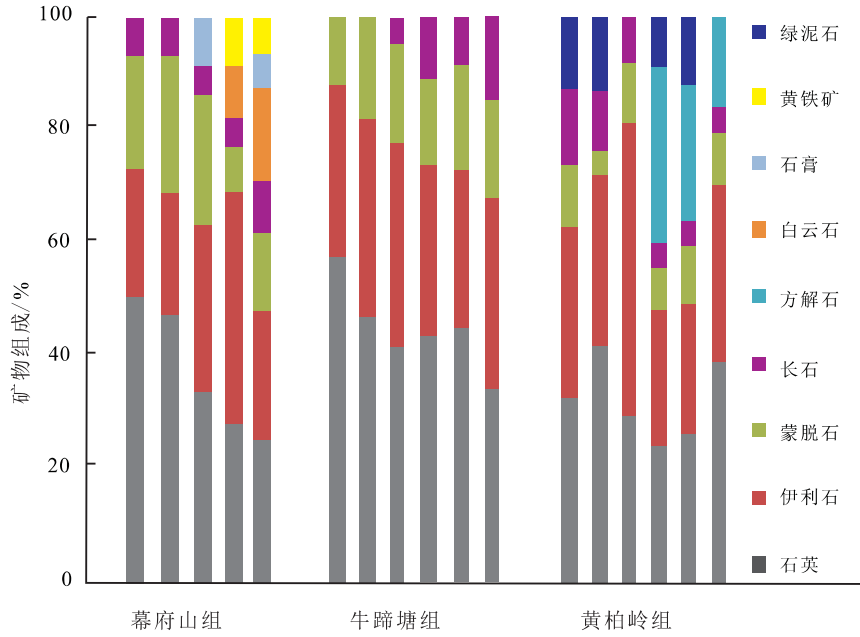


图3 下寒武统页岩矿物组成百分比

Fig.3 The percentage of mineral composition in the lower Cambrian shales

含量为 21.4%~52% 蒙脱石含量为 7.8%~24.3%。不同地区下寒武统页岩在黄铁矿、白云石、方解石和绿泥石等组成上具有一定的差异。黄铁矿和白云石在幕府山组个别页岩具有一定的含量,但在牛蹄塘组和黄柏岭组页岩中不存在;而绿泥石和方解石仅存在于黄柏岭组页岩中。

下寒武统页岩中石英和 TOC 含量之间存在较好的正相关性(图4),与贵州黔南地区下寒武统页岩中 TOC 与石英之间的正相关性相似(Tian *et al.*, 2015)。反映了石英主要是生物硅质成因,是有生物体的成岩 SiO₂ 沉积形成(Chalmers *et al.*, 2012)。贵州丹寨南皋牛蹄塘组黑色页岩中常发现大量的放射虫、海绵骨针、有孔虫等微体化石,不仅能够指

示当时沉积环境为深水相,而且这些生物对石英含量的贡献较大(罗超等, 2014),有利于形成自然裂缝和后期的压裂改造(王淑芳等, 2014)。

2.2 孔隙结构特征

2.2.1 氮气吸附/脱附曲线 图5显示了下寒武统页岩氮气吸附/脱附曲线特征。不同地区下寒武统页岩氮气吸附量存在一定的差异,从高到低依次是牛蹄塘组、幕府山组和黄柏岭组,反映出页岩中的孔隙多少及容积大小存在较大的差异。在 $p/p_0 < 0.01$ 时,不同页岩氮气吸附量具有明显的差异,反

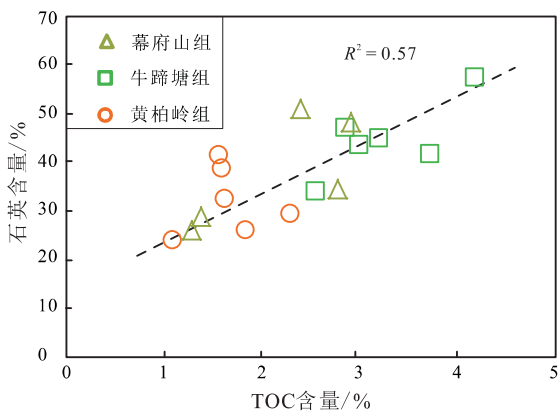


图4 下寒武统页岩石英与 TOC 含量关系图

Fig.4 Plot showing the correlation of quartz with TOC contents of lower Cambrian shales

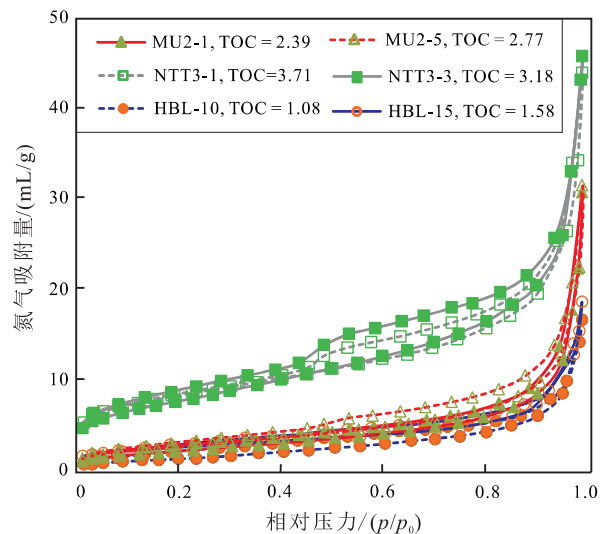


图5 下寒武统页岩氮气吸附-脱附曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption and desorption isotherms of lower Cambrian shales

映了微孔体积的大小及数量的多少是不相同的。随 p/p_0 的增加, 氮气吸附曲线表现为先增加, 中间趋平, 而 p/p_0 接近于 1.0 时, 氮气吸附量急剧增加的现象, 说明不同压力阶段氮气吸附的方式不同, 依次是单层吸附、多层吸附和氮气毛细凝聚, 这与页岩中孔隙的大小及分布有关, 前人在这方面已做了大量的阐述 (Kuila and Prasad, 2013; 杨峰等, 2013)。在氮气脱附过程中, 吸附和脱附曲线在较高压力阶段会产生滞后回线 (迟滞环), 但在 $p/p_0 < 0.45$ 之后会出现“强迫闭合”现象, 这是由于毛细管中氮气蒸发造成的, 反映出页岩中存在一定量的小于 4 nm 的半球形或新月形的孔隙发生了塌陷 (Groen *et al.*, 2003)。下寒武统页岩氮气吸附量与 TOC 含量密切相关, 说明有机质是控制氮气吸附量、特别是微孔体积的重要因素。

2.2.2 孔隙结构参数 表 2 显示了下寒武统页岩的孔隙结构参数。幕府山组、牛蹄塘组和黄柏岭组页岩比表面积分别为 8.86~12.35 m^2/g 、20.12~31.96 m^2/g 和 5.58~18.14 m^2/g , 孔体积分别为 0.038~0.058 mL/g 、0.057~0.088 mL/g 和 0.026~0.039 mL/g , 平均孔径分别为 15.76~21.60 nm, 4.62~11.78 nm 和 5.92~10.83 nm。从这些参数可以看出牛蹄塘组页岩具有最高的比表面积和孔体积, 其次是幕府山组和黄柏岭组页岩; 幕府山组的平均孔径大于牛蹄塘组和黄柏岭组。

2.2.3 孔隙类型 下寒武统页岩微观孔隙形态特

征显示于图 6, 可以看出页岩中微观孔隙类型多样, 既包含较大尺度的基质孔隙和微裂缝, 也包含较小尺度的有机质纳米孔。矿物基质间存在一定的裂隙, 长约 1 μm , 宽 0.1~0.2 μm (图 6a); 黏土矿物之间的微裂缝形成的原因可能是在高-过成熟过程中黏土矿物脱水收缩产生的, 宽度在 0.5 μm 左右, 长度随黏土矿物的分布而延续 (图 6b)。微裂缝是连接微观孔隙与宏观裂缝的桥梁, 既有利于游离气的储集, 又可以显著提高页岩储集层的渗透性。图 6c 显示了黏土矿物的片状颗粒之间的层间孔隙, 大小介于 200~300 nm, 是页岩基质孔隙的重要组成部分。层架孔隙的存在有利于游离气的储集, 而黏土矿物不规则的表面则有利于气体的吸附。从图 6d 中可以观察到黏土矿物的沉淀颗粒, 这可能是油气生成过程中黏土矿物发生膨胀、微粒发生运移、继而沉淀形成的, 多分布在矿物孔隙间或微裂缝中, 会引起页岩渗流能力的下降。个别页岩中可见草莓体黄铁矿集合体, 大小在几个微米到十几个微米, 单个黄铁矿晶粒直径大小在几百个纳米, 下寒武统黄铁矿表面溶蚀较为严重, 可能是有机溶蚀黄铁矿颗粒表面造成的。压实作用引起的挤压收缩造成黄铁矿间孔隙空间闭合, 被完全溶蚀而形成蜂窝状的溶蚀孔隙 (图 6e, 6f), 蜂窝状孔隙中在几十至几百纳米, 与裂缝系统的连通性较差, 但能为游离气提供一定的储集空间。这些黄铁矿间的特征与志留系龙马溪组页岩中草莓体黄铁矿略有不同,

表 2 下寒武统页岩孔隙结构参数及 Langmuir CH₄ 吸附量

Table 2 Pore structure parameters Langmuir methane sorption capacity of lower Cambrian shales

样品编号	采样点	地层	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	BJH 孔体积/ $mL \cdot g^{-1}$	BJH 平均孔径/nm	Langmuir CH ₄ 吸附容量/ $mL \cdot g^{-1}$
MU2-1	江苏南京	幕府山组	8.86	0.048	21.60	3.99
MU2-2	江苏南京	幕府山组	9.51	0.038	15.76	4.35
MU2-5	江苏南京	幕府山组	10.45	0.049	18.70	3.03
MU4-2	江苏南京	幕府山组	12.35	0.044	17.94	1.76
MU4-2	江苏南京	幕府山组	12.23	0.058	18.86	1.36
NTT1	贵州遵义	牛蹄塘组	31.96	0.059	11.78	4.10
NTT2	贵州遵义	牛蹄塘组	22.77	0.077	6.74	5.30
NTT3-1	贵州遵义	牛蹄塘组	29.49	0.068	4.62	3.92
NTT3-2	贵州遵义	牛蹄塘组	20.68	0.057	11.05	2.76
NTT3-3	贵州遵义	牛蹄塘组	27.97	0.071	10.14	3.38
NTT3-4	贵州遵义	牛蹄塘组	20.12	0.088	11.01	3.25
HBL-1	安徽池州	黄柏岭组	10.35	0.039	7.46	1.95
HBL-4	安徽池州	黄柏岭组	12.26	0.033	10.83	2.47
HBL-7	安徽池州	黄柏岭组	18.14	0.035	7.80	2.63
HBL-10	安徽池州	黄柏岭组	5.58	0.026	9.32	1.63
HBL-13	安徽池州	黄柏岭组	9.57	0.033	6.93	2.72
HBL-15	安徽池州	黄柏岭组	9.79	0.029	5.92	2.47

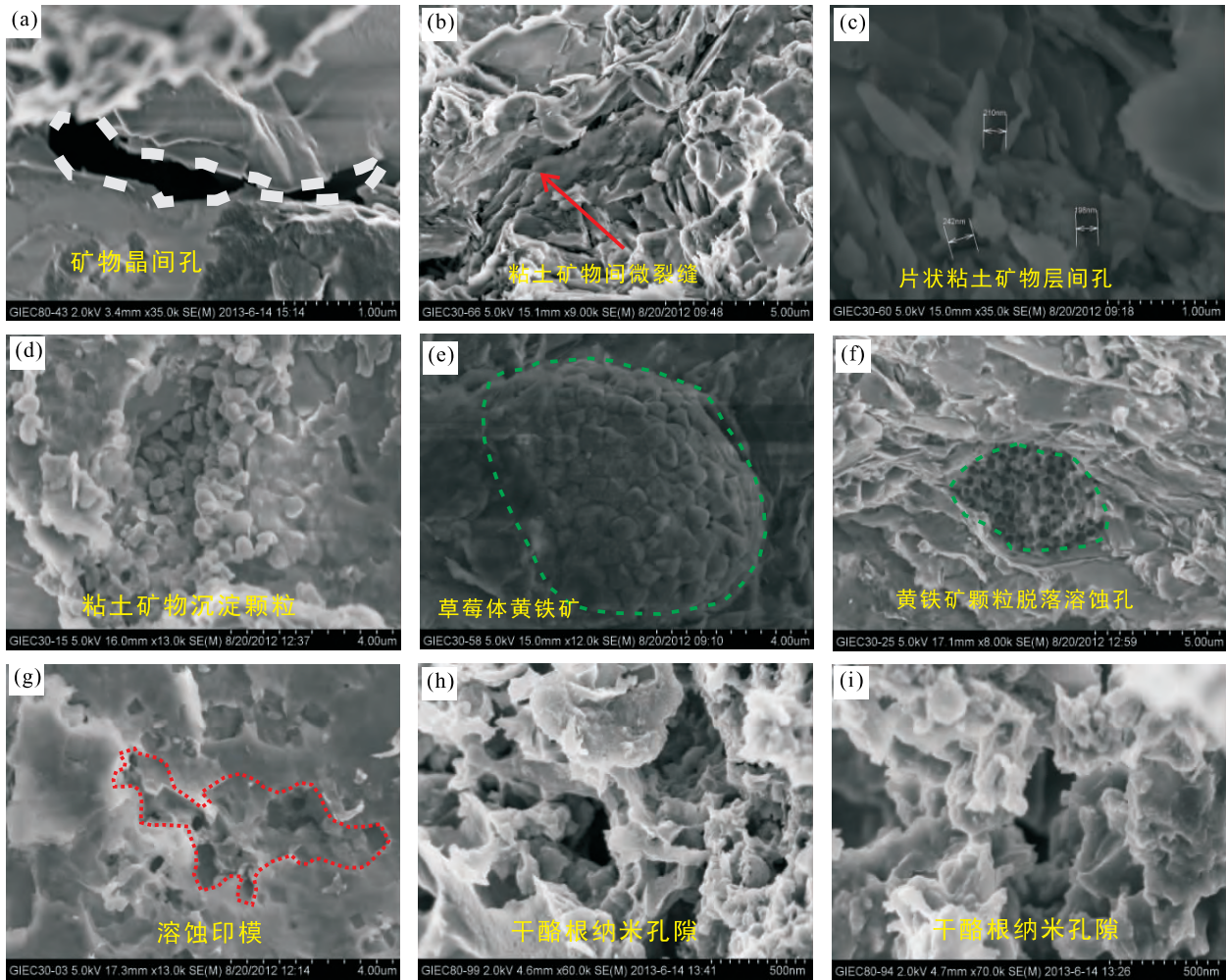


图6 下寒武统页岩扫描电镜图

Fig.6 SEM images of lower Cambrian shales

在龙马溪组草莓体黄铁矿间存在明显的微孔隙 (Tian *et al.*, 2013)。图6 g 显示了矿物表面留下的溶蚀印模,多呈方形或长方形,大小不一,分布不均匀,是微体硅藻石被溶蚀后所形成的。图6 h 与 6i 是牛蹄塘组干酪根的扫描电镜照片,干酪根纳米孔发育较好,多呈圆形或椭圆形,孔隙大小从几个纳米到几百个纳米,孔隙之间连通性较好,能为页岩提供较高的比表面积和孔体积,是气体吸附的主要场所,也是部分游离气的赋存空间。

2.2.4 孔径分布 氮气吸附实验测得的下寒武统页岩孔径分布采用 DFT 法来表征,能较好地反映微孔和中孔的分布特征。典型样品及干酪根的孔隙分布特征显示于图7。从图7a~7f 中可以看出不同地区下寒武统页岩孔径分布具有很强的相似性,下寒武统页岩的孔隙以微孔和较细的中孔为主,孔隙多集中在4 nm 以下,有2个明显的孔峰;同时在大于4 nm 范围内也具有一定的孔体积。2个牛蹄塘

组干酪根的孔径分布特征显示孔隙主要集中在小于4 nm 的范围内(图7g,7h),大于4 nm 的孔隙体积相对于微孔而言极低。从图7中还可以看出干酪根微孔体积与页岩微孔体积分布存在2个数量级的差异,干酪根与页岩孔径分布在小于4 nm 孔隙阶段非常相似,说明页岩微孔可能主要是来自干酪根孔隙;而其他孔隙的体积存在较大的差异,可能受黏土矿物如蒙脱石含量的影响。

2.3 Langmuir CH₄ 吸附容量

下寒武统幕府山组、牛蹄塘组和黄柏岭组页岩 CH₄ 吸附曲线形态显示于图8。在低压阶段 CH₄ 吸附量快速增加,当进入高压阶段后增速降低,趋于平缓。不同页岩 CH₄ 吸附容量整体上与 TOC 含量高低的顺序相一致,个别略有出入。高 TOC 页岩具有较高的 CH₄ 吸附容量,其吸附曲线位于其他吸附曲线之上;而 TOC 含量最低的页岩其 CH₄ 吸附曲线位于其他曲线之下。但在 TOC 范围内,CH₄ 吸附

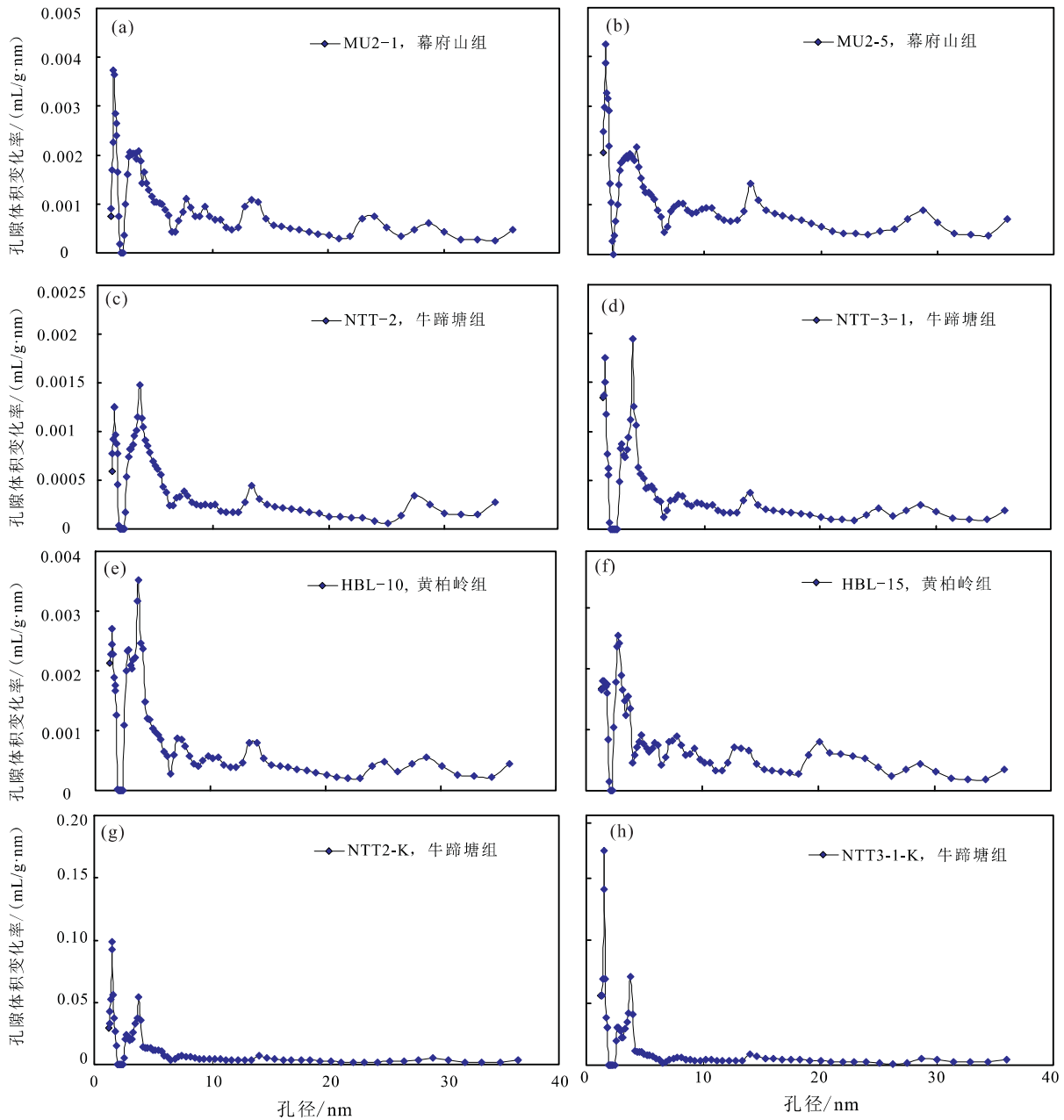


图 7 下寒武统页岩及干酪根孔径分布

Fig.7 Pore size distribution of lower Cambrian shales and kerogens

曲线之间呈现出交错且与 TOC 高低不完全匹配的现象, 指示相近 TOC 页岩的 CH₄ 吸附容量还受其他因素的影响。下寒武统 3 套页岩的 Langmuir 吸附容量是在等温吸附数据基础之上通过 Langmuir 公式拟合得出的最大理论吸附容量, 对于表征页岩的吸附能力大小及研究其影响因素都有重要的意义。Langmuir CH₄ 吸附容量数据列于表 3, 幕府山组、牛蹄塘组和黄柏岭组页岩的 Langmuir 吸附容量分别为 1.36 ~ 4.35 mL/g、2.76 ~ 5.30 mL/g 和 1.63 ~ 2.72 mL/g, 显示牛蹄塘组页岩的吸附能力 > 幕府山组页岩 > 黄柏岭组页岩。

3 讨论

3.1 微观孔隙影响因素

下寒武统页岩比表面积和孔体积的影响因素显示于图 9。从图中可以看出随着 TOC 含量的增加, 页岩比表面积整体上呈现出明显增加的趋势 (图 9a), 但对于幕府山组页岩而言, 页岩的比表面积随着 TOC 含量的增加, 比表面积变化不大, 反映出幕府山组页岩比表面积的贡献者不仅是来自有机质, 可能有其他矿物的贡献。随着伊利石含量的增加, 页岩的比表面积没有明显增加的趋势 (图

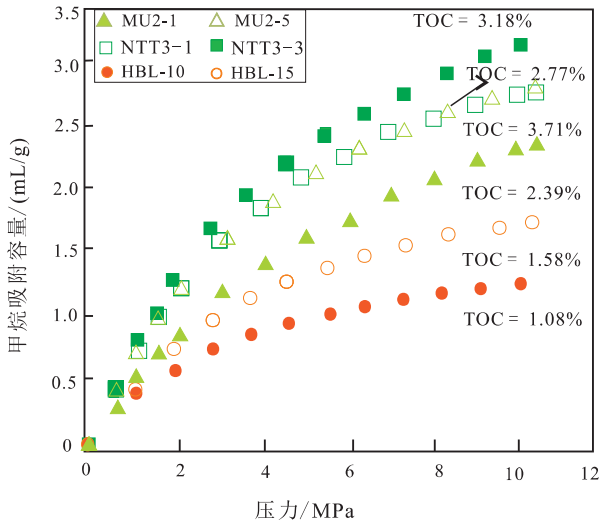


图 8 下寒武统页岩 CH₄ 吸附曲线

Fig.8 Methane sorption isotherms of lower Cambrian shales

9b), 说明了尽管伊利石含量较高,但其内部的微孔隙较少,对页岩比表面积贡献有限。除个别数据点,页岩的比表面积与蒙脱石含量之间具有较好的正相关性(图 9c),说明了蒙脱石具有一定的微孔隙和比表面积。因而,不同种类的黏土矿物比表面积也有较大的不同,对页岩比表面积贡献迥异。Ji 等(2012)发现蒙脱石、伊蒙混层、绿泥石、高岭石、伊利石的比表面积依次分别为 76.4、30.8、15.3、11.7 和 7.1 m²/g,其中蒙脱石的比表面积远高于伊

利石和高岭石等,是黏土矿物中贡献比表面积和孔体积的主要组成,蒙脱石和伊蒙混层含量的增加能够显著增加页岩的比表面积。

随着 TOC 含量增加,孔体积整体上呈增加的趋势(图 9d)。但对不同地区的下寒武统页岩而言,孔体积与 TOC 含量之间的关系比较复杂,随着 TOC 含量的增加,牛蹄塘组页岩孔体积呈降低趋势,说明了牛蹄塘组页岩的孔体积主要贡献者可能是黏土矿物;幕府山组和黄柏岭组页岩的孔体积随着 TOC 含量增加,孔体积的变化很不明显。三套下寒武统页岩的孔体积与伊利石含量之间没有明显的相关性(图 9e)。随着蒙脱石含量的增加,页岩的孔体积整体上具有较好的正相关性(图 9f),如牛蹄塘组和黄柏岭页岩的孔体积随着蒙脱石含量增加具有明显增加的现象,而幕府山组页岩的孔体积随着蒙脱石含量的增加则变化不明显。因而,页岩中不同的有机/无机组分对其微观孔隙结构的贡献能力不同,同一黏土组分对不同地区页岩孔隙结构的贡献差异也较大。

3.2 CH₄ 吸附容量影响因素

Langmuir CH₄ 吸附容量与 TOC、黏土矿物含量之间的相关性显示于图 10。TOC 含量和 Langmuir 吸附容量之间具有明显的正相关性(图 10a),这与前人研究的有机孔是 CH₄ 气体赋存的主要场所和是页岩吸附气含量最重要的控制因素相一致

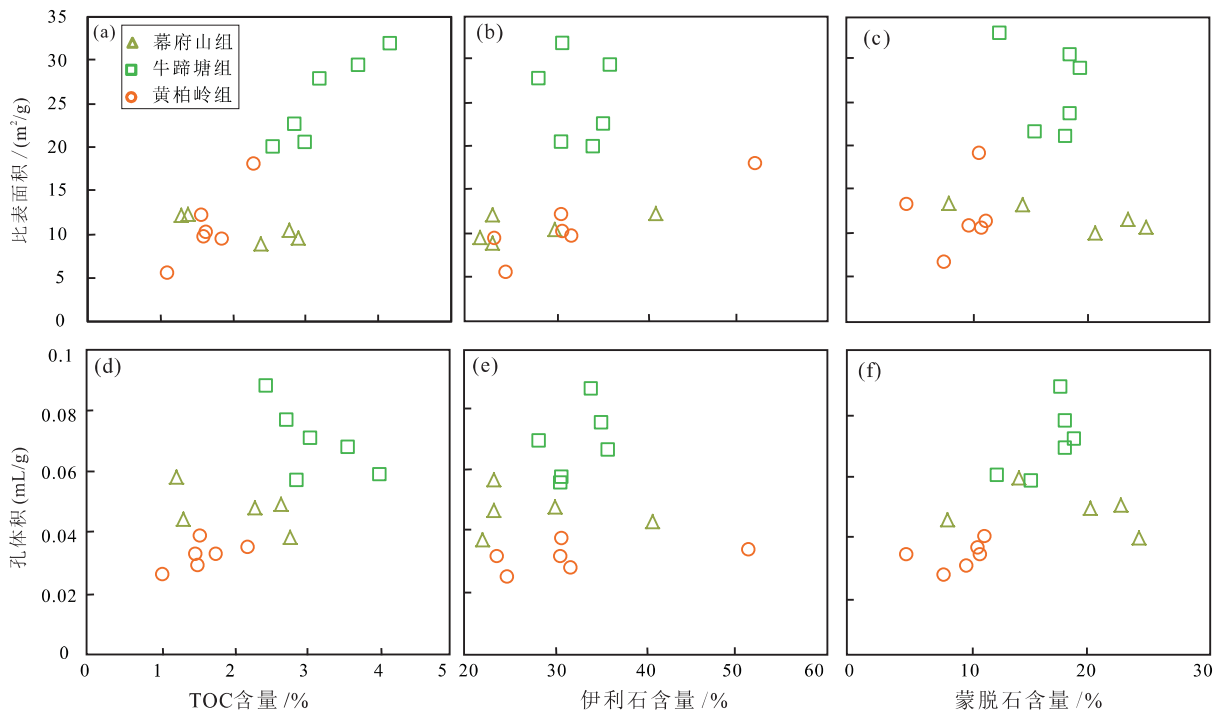


图 9 下寒武统页岩 TOC、伊利石、蒙脱石、与比表面积和孔体积关系图

Fig.9 The correlations of specific surface area, pore volume with TOC, semecite and illite contents for lower Cambrian shales

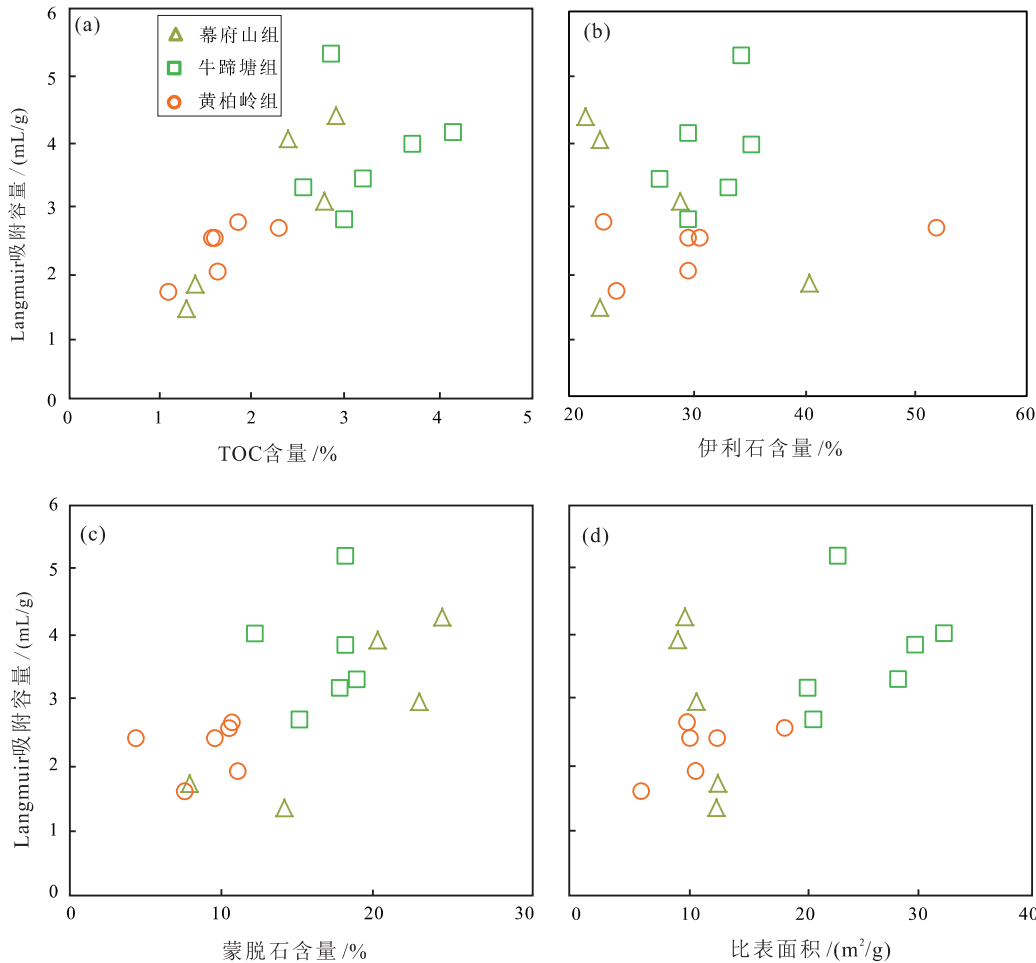


图 10 下寒武统页岩 Langmuir CH₄ 吸附量及其影响因素

Fig.10 Langmuir methane sorption capacity and its controlling factors for lower Cambrian shales

(Chalmers and Bustin, 2007; Ross and Bustin, 2009; 侯宇光等, 2014)。已有的研究也证实了有机质是高过成熟页岩 CH₄ 吸附的主要载体, 这点与低成熟页岩中明显不同(王思波等, 2014)。

从图 10 中还可以随着伊利石含量的增加, 除牛蹄塘组页岩 Langmuir 吸附容量具有一定的增加的趋势外, 幕府山组和黄柏岭组页岩的 CH₄ 吸附容量都没有增加的现象(图 10b); 而随着蒙脱石含量的增加, 下寒武统页岩 CH₄ 吸附容量具有明显增加的现象(图 10c)。尽管已有的研究显示出黏土矿物与 CH₄ 吸附容量之间的相关性不明显(王思波等, 2014), 但在高过成熟页岩中黏土矿物特别是蒙脱石含量对页岩孔隙发育及吸附气含量的贡献仍然较大。Liu 等(2013) 对不同种类的黏土矿物 CH₄ 吸附进行研究, 发现蒙脱石的吸附容量远高于伊利石和高岭石, 因而蒙脱石含量的增加会显著地增加页岩本身的比表面积和吸附能力。随着比表面积的增加, 页岩 Langmuir CH₄ 吸附容量呈明显增加的现

象(图 10d)。但对幕府山组页岩而言, 其比表面积比较接近, 但是随着比表面积的轻微增加, Langmuir CH₄ 吸附容量具有较大的变化, 可能与幕府山组页岩平均孔径较大、气体吸附方式存在差异有关。

3.3 干酪根对微孔隙及吸附能力的影响

干酪根孔隙是页岩微观孔隙的主要组成部分, 定量研究干酪根孔隙参数对页岩孔隙的贡献是评价有机质丰度对页岩储集层物性特征及含气性影响的重要内容。图 11 显示 2 个遵义牛蹄塘组页岩及其干酪根的孔隙参数和 CH₄ 吸附容量的差异。2 个牛蹄塘组样品 NTT2 和 NTT3-1 的比表面积分别为 22.77 m²/g 和 29.49 m²/g, 其干酪根 NTT2-K 和 NTT3-1-K 的比表面积则分别为 161.23 m²/g 和 233.57 m²/g(图 11a), 是其页岩比表面积的 7.08 和 7.92 倍, 显示牛蹄塘组页岩比表面积主要来自干酪根的贡献。NTT2 和 NTT3-1 的孔体积分别为 0.077 mL/g 和 0.068 mL/g, 而 NTT2-K 和 NTT3-1-K 的孔体积分别为 0.30 mL/g 和 0.34 mL/g

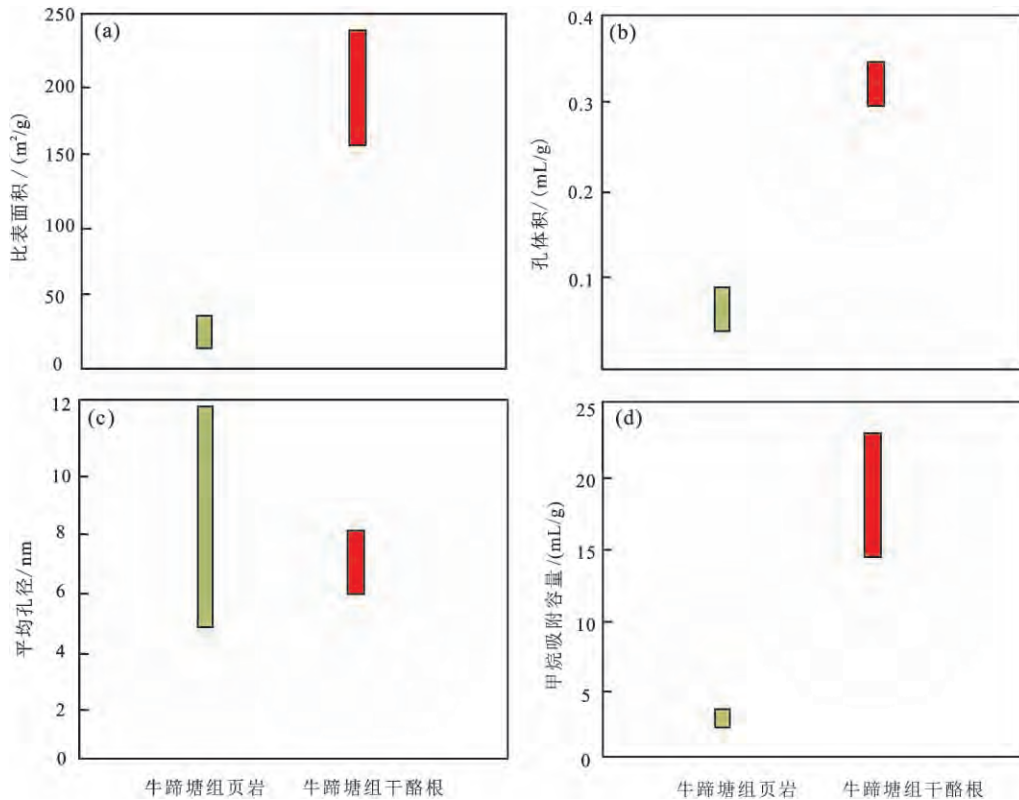


图 11 下寒武统牛蹄塘组页岩及干酪根孔隙参数与 CH₄ 吸附容量

Fig.11 Pore structure parameters and methane sorption capacity for lower Cambrian Niutitang shales and kerogens

(图 11b),干酪根孔体积是页岩孔体积的 3~4 倍,说明了干酪根孔体积对页岩中微孔孔体积有一定的贡献,但是由于有机碳含量较低,孔体积可能主要是来自基质矿物的贡献,这点可以从牛蹄塘组干酪根孔径分布及蒙脱石等黏土矿物与孔体积的相关性上得出。干酪根孔隙主要集中在 4 nm 以下,而 4~35 nm 的孔其体积可能主要来自蒙脱石等黏土矿物。干酪根的平均孔径与页岩的平均比较相近,说明了无论是干酪根还是页岩整体都以中孔和微孔为主(图 11c)。牛蹄塘组页岩的 CH₄ 吸附容量为 2.58~3.24 mL/g,其干酪根的 CH₄ 吸附容量为 15~23 mL/g(图 11d),干酪根的吸附容量是其对应页岩的 5.81 和 7.09 倍。Zhang 等(2012) 研究结果表明干酪根 CH₄ 吸附量是页岩吸附容量的 3~5 倍(还与页岩中 TOC 含量有关),这也显示出了干酪根是页岩 CH₄ 吸附的主要载体。

4 结论

(1) 扬子地台下寒武统页岩中孔隙类型复杂多样,其中以有机孔、黏土矿物晶间孔和微裂缝为主,能提供较多的比表面积和储集空间;同时页岩中也含有一定量的脆性矿物孔、黄铁矿脱落形成的蜂窝

状孔隙以及溶蚀印模等。

(2) 不同地区下寒武统页岩比表面积、孔体积和 Langmuir CH₄ 吸附容量的差异很大,表现出遵义地区牛蹄塘组>南京地区幕府山组和池州地区黄柏岭组,主要受 TOC 和蒙脱石含量的影响,与伊利石等矿物的关联性小。

(3) 下寒武统牛蹄塘组干酪根比表面积及 CH₄ 吸附容量远高于页岩本身所具有的比表面积和 CH₄ 吸附容量,其中 2 个牛蹄塘组干酪根的比表面积是页岩的 7.08 和 7.92 倍,CH₄ 吸附容量是页岩的 5.81 和 7.09 倍,这与干酪根孔隙以小于 4 nm 的孔隙为主有关,干酪根是页岩比表面积的主要贡献者和 CH₄ 气体吸附的主要载体。

参考文献 (References):

- Chalmers G R L, Bustin R M. 2007. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70 (1-3): 223-239
- Chalmers G R L, Ross D J K, Bustin R M. 2012. Geological controls on matrix permeability of Devonian gas shales in the Horn River and Lizard basins, northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 103: 120-131
- Curtis J B. 2002. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86(11):

- 1921-1938
- Curtis M E, Ambrose R J, Sondergeld C H. 2010. Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales//Canadian Unconventional Resource and International Petroleum Conference. Calgary, Alberta, Canada: Society of Petroleum Engineers
- Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, Chandra S R. 2012. Development of organic porosity in the Woodford shale with increasing thermal maturity. *International Journal of Coal Geology*, 103: 26-31
- Elgmati M M, Zhang H, Bai B J, Flori R E, Qu Q. 2011. Submicro-pore characterization of shale gas plays//SPE North American Unconventional Gas Conference and Exhibition. the Woodlands, Texas, USA: Society of Petroleum Engineers
- Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. 2003. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1-3): 1-17
- Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, Qu J L, Zhang X L. 2012. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2533-2545
- Kuila U, Prasad M. 2013. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophysical Prospecting*, 61(2): 341-362
- Li Y J, Liu H, Zhang L H, Lu Z G, Li Y H, Huang Y B. 2013. Lower limits of evaluation parameters for the lower Paleozoic Longmaxi shale gas in southern Sichuan Province. *Science China Earth Sciences*, 56(5): 710-717
- Liu D, Yuan P, Liu H M, Li T, Tan D Y, Yuan W W, He H P. 2013. High-pressure adsorption of methane on montmorillonite, kaolinite and illite. *Applied Clay Science*, 85: 25-30
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Jarvie D M. 2009. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848-861
- Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, Pollastro R M. 2005. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, North-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. *AAPG Bulletin*, 89(2): 155-175
- Ross D J K, Bustin R M. 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 916-927
- Tian H, Pan L, Xiao X M, Wilkins R W T, Meng Z P, Huang B J. 2013. A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong Thrust Fold Belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods. *Marine and Petroleum Geology*, 48: 8-19
- Tian H, Pan L, Zhang T W, Xiao X M, Meng Z P, Huang B J. 2015. Pore characterization of organic-rich lower Cambrian shales in Qiannan depression of Guizhou Province, Southwestern China. *Marine and Petroleum Geology*, 62: 28-43
- Wang S B, Song Z G, Cao T T, Song X. 2013. The methane sorption capacity of Paleozoic shales from the Sichuan Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 44: 112-119
- Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, Milliken K, Yang R S. 2012. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry*, 47: 120-131
- 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 刘洪林, 魏伟, 方俊华. 2012. 川南龙马溪组页岩气储集层纳米孔隙结构特征及其成藏意义. *煤炭学报*, 37(3): 438-444
- 冯增昭, 彭勇民, 金振奎, 蒋盘良, 鲍志东, 罗璋, 鞠天吟, 田海芹, 汪红. 2001. 中国南方寒武纪岩相古地理. *古地理学报*, 3(1): 1-14
- 侯宇光, 何生, 易积正, 张柏桥, 陈学辉, 王亿, 张建坤, 程春阳. 2014. 页岩孔隙结构对 CH₄ 吸附能力的影响. *石油勘探与开发*, 41(2): 248-256
- 刘小平, 潘继平, 董清源, 刘东鹰, 段宏亮, 李华东, 董谦. 2011. 苏北地区古生界页岩气形成地质条件. *天然气地球科学*, 22(6): 1100-1108
- 卢炳雄. 2012. 中国南方下扬子地区下寒武统页岩气资源分布研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 14-33
- 卢炳雄, 郑荣才, 文华国, 徐文礼. 2014. 皖南地区下寒武统页岩气成藏地质条件. *石油与天然气地质*, 35(5): 712-719
- 罗超, 刘树根, 孙玮, 冉波, 雍自权, 杨迪, 孙璇, 王世玉, 叶玥豪, 邓宾. 2014. 上扬子区下寒武统牛蹄塘组页岩气基本特征研究: 以贵州丹寨南皋剖面为例. *天然气地球科学*, 25(3): 453-470
- 马勇, 钟宁宁, 程礼军, 潘哲君, 李红英, 谢庆明, 李超. 2015. 渝东南两套富有机质页岩的孔隙结构特征: 来自 FIB-SEM 的新启示. *实验石油地质*, 37(1): 109-116
- 聂海宽, 边瑞康, 张培先, 高波. 2014. 川东南地区下古生界页岩储集层微观类型与特征及其对含气量的影响. *地质前缘*, 21(4): 331-343
- 邱小松, 胡明毅, 胡忠贵. 2014. 中扬子地区下寒武统岩相古地理及页岩气成藏条件分析. *中南大学学报(自然科学版)*, 45(9): 3174-3185
- 田华, 张水昌, 柳少波, 张洪. 2012. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征. *石油学报*, 33(3): 419-427
- 王淑芳, 邹才能, 董大忠, 王玉满, 黄金亮, 郭召杰. 2014. 四川盆地富有机质页岩硅质生物成因及对页岩气开发的意义. *北京大学学报(自然科学版)*, 50(3): 476-486
- 王思波, 宋之光, 曹涛涛, 夏嘉. 2014. 中国南方古生界页岩吸附特征及控制因素. *地球化学*, 43(5): 429-436
- 王香增, 高胜利, 高潮. 2014. 鄂尔多斯盆地南部中生界陆相页岩气地质特征. *石油勘探与开发*, 41(3): 294-304
- 谢小敏, 腾格尔, 秦建中, 张庆珍, 边立曾, 尹磊明. 2015. 贵州凯里寒武系底部硅质岩系生物组成、沉积环境与烃源岩发育关系研究. *地质学报*, 89(2): 425-439
- 熊伟, 郭为, 刘洪林, 高树生, 胡志明, 杨发荣. 2012. 页岩的储集层特征以及等温吸附特征. *天然气工业*, 32(1): 113-116
- 杨峰, 宁正福, 张世栋, 胡昌蓬, 杜立红, 刘慧卿. 2013. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征. *天然气工业*, 33(4): 135-140
- 袁野, 赵靖舟, 耳闯, 王芮, 魏之焜, 沈武显. 2014. 鄂尔多斯盆地中生界及上古生界页岩孔隙类型及特征研究. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 29(2): 14-21
- 张金川, 金之钧, 袁明生. 2004. 页岩气成藏机理和分布. *天然气工业*, 24(7): 15-18
- 邹才能, 董大忠, 王社教, 李建忠, 李新景, 王玉满, 李登华, 程克明. 2010. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力. *石油勘探与开发*, 37(6): 641-653